

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

016013819

WPI Acc No: 2004-171670/200417

Aliphatic polyester resin composition, useful for producing transparent films, comprising layered silicate salt containing nonionic surface active agent between adjacent layers, and aliphatic polyester

Patent Assignee: ASAHI KASEI KOGYO KK (ASAHI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002188000	A	20020705	JP 2000386993	A	20001220	200417 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000386993 A 20001220

Patent Details:

Patent No	Kind	Ln	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002188000	A			5 C08L-067/00	

Abstract (Basic): JP 2002188000 A

NOVELTY - Combination of 0.5-40 wt.% of a layered silicate salt containing a nonionic surface active agent between adjacent layers and 60-99.5 wt.% of an aliphatic polyester is new.

DETAILED DESCRIPTION - The nonionic surface active agent comprises a hydrophilic portion of ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO), copolymer thereof or hydroxide (OH) and a hydrophobic portion of a long-chain saturated or non-saturated alkyl group. The alkyl group has 12-22 carbon chains.

USE - Aliphatic polyester resin composition is useful for producing transparent films.

ADVANTAGE - The aliphatic polyester resin composition can produce films having excellent gas barrier property, transparency and fire-retardant property.

pp; 5 DwgNo 0/1

Derwent Class: A23; A25; A94

International Patent Class (Main): C08L-067/00

International Patent Class (Additional): C08J-005/18; C08K-009/04

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-188000

(P 2 0 0 2 - 1 8 8 0 0 0 A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード	(参考)
C08L 67/00	ZBP	C08L 67/00	ZBP	4F071
C08J 5/18	CFD	C08J 5/18	CFD	4J002
C08K 9/04		C08K 9/04		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2000-386993(P 2000-386993)	(71)出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22)出願日	平成12年12月20日(2000.12.20)	(72)発明者	宮本 郁也 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業 株式会社内
		(72)発明者	清水 正 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業 株式会社内
		F ターム(参考)	4F071 AA43 AA44 AA51 AB26 AE10 AE17 AH04 BA01 BB06 BB07 BB09 BC01 4J002 CF031 CF181 CF191 CH052 DJ006 FB266 FD016 FD312

(54)【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ガスバリア性、透明性、難燃性に優れた脂肪族ポリエステルの樹脂からなるフィルムの提供。

【解決手段】 層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩を 0.5～40重量%と、脂肪族ポリエステルを 60～99.5重量%含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなるフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩を0.5～40重量%と、脂肪族ポリエステルを60～99.5重量%含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩がメルトインターカレーション法で製造されていることを特徴とする請求項1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなることを特徴とするフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性、透明性、難燃性に優れた脂肪族ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ここ数年、脂肪族ポリエステル樹脂は水中あるいは土中の自然環境で分解を起こすいわゆる生分解性プラスチックとして開発が進められており一部のものは産業用資材、梱包材料に実用化され、今後食品用包装材料（ラップフィルム）分野などへの展開が期待されている。しかしながら、これらの脂肪族ポリエステル樹脂から得られるラップフィルムはその他のラップフィルム、例えば塩化ビニリデン製ラップフィルムに比べて、ガスバリア性、特に酸素バリア性が低いという問題点がある。それに加えて成型安定性及び機械強度がポリエチレンなどと比較すると劣るという問題点も指摘されている。

【0003】これらの問題を解決するために特開2000-17157では層状ケイ酸塩をアミン、アンモニウム塩といった有機カチオンで処理して得られる有機粘土複合体を脂肪族ポリエステル樹脂と混合した脂肪族ポリエステル樹脂の組成物が報告されている。この脂肪族ポリエステル樹脂の組成物は、成型安定性及び機械強度、ヒートシール性が改善され、フィルムに成型した際の水蒸気及び空気バリア性も改善されている。しかしながら、この方法で得られる脂肪族ポリエステル樹脂の組成物は、有機粘土複合体と脂肪族ポリエステル樹脂を熔融混練する際に脂肪族ポリエステル樹脂が着色するという問題点があり、食品包装材料として用いる場合にはこの着色が致命的欠陥となっている。さらに、工業生産性の面からも（1）有機カチオンとして用いる4級アンモニウム塩の材料費が高い、（2）有機粘土複合体の製造コストが高いといった問題もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ガスバリア性、透明性、難燃性に優れた脂肪族ポリエステルの樹脂からなるフィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、非イオン性界面活性剤を層間に含有した層状ケイ酸塩と脂肪族ポリエステルを混合することによって得られた脂肪族ポリエステル樹脂組成物から得られたフィルムが透明性、ガスバリア性が高く難燃性も高いことを見出した。また、メルトインターカレーション法で層状ケイ酸塩の層間に非イオン性界面活性剤を含有させる方法は本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の工業生産性を向上せしめる。

【0006】すなわち、本発明は以下に示す通りである。

1、層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩を0.5～40重量%と、脂肪族ポリエステルを60～99.5重量%含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

2、1に記載の層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩がメルトインターカレーション法で製造されていることを特徴とする1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

3、1又は2のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物からなることを特徴とするフィルムに関する。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における非イオン性界面活性剤は特に制限はないが、親水部と疎水部とから構成され、親水部としてはエチレンオキシサイド（EO）、プロピレンオキシサイド（PO）あるいはその共重合体や水酸基（OH）などが挙げられる。疎水部としては長鎖の飽和、或いは不飽和のアルキル基などが挙げられる。ここで好ましくはアルキル基の鎖長は12～22である。本発明の非イオン性界面活性剤は融点が30～150℃のものが好ましい。例えばポリオキシメチレンステアリルエーテルのようなものが挙げられる。

【0008】本発明における層状ケイ酸塩とはタルク、ピロフィライト、スメクタイト、パーミキュライト、マイカなどの粘土鉱物である。層状ケイ酸塩の中でも本発明においてはスメクタイトが好適に用いられる。スメクタイトの種類としてはモンモリロナイト、ヘクトライト、バイデライト、サポナイトなどが挙げられる。これらは天然鉱物を精製したもの、水熱合成あるいは熔融合成によって得られたものでもどちらでも良い。

【0009】本発明における脂肪族ポリエステル樹脂とは（1）ポリ乳酸、ポリグリコール酸などのヒドロキシ酸系、（2）カプロラクトン系、（3）グリコール／ジカルボン酸系、（4）微生物産出系などが挙げられる。中でも（1）ポリ乳酸、ポリグリコール酸などのヒドロキシ酸系が好ましい。本発明では上記した脂肪族ポリエステル樹脂の共重合体も好適に用いられる。また、2種類あるいはそれ以上の脂肪族ポリエステル樹脂をブレンドすることも可能性である。

【0010】また、上記の脂肪族ポリエステルは一部変性することが可能で、例えば(2)のポリカプロラクトン系の場合はセルロースやセルロース誘導体で変性したものも用いることができる。尚、(3)の場合のグリコールの種類としてはエチレングリコール、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオールなどが挙げられ、ジカルボン酸としてはコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン2酸並びにこれらの無水物が挙げられる。少量であればテレフタル酸などの芳香族成分を導入しても良い。

【0011】本発明における脂肪族ポリエステル樹脂は、フィルム成型品として用いるためには重量平均分子量で50000以上であることが好ましい。本発明の層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩の脂肪族ポリエステル樹脂組成物全体に対する含有率は0.5重量%より少ないと、フィルムにした際のガスバリア性向上の効果は小さく、40重量%より多いとフィルムなどへの成型が困難である。好ましくは1~10重量%が良い。

【0012】一方、本発明における脂肪族ポリエステル樹脂組成物中の脂肪族ポリエステル樹脂の含有率は60重量%以上でなければ、脂肪族ポリエステル樹脂が持つ生分解性などの機能を十分に示さない。一方99.5重量%より多いとフィルムなどに成型した場合のガスバリア性などの性能が向上しない。非イオン性界面活性剤が層状ケイ酸塩の層間に侵入したか否かはX線回折によって判定することができる。すなわち、層状ケイ酸塩の層間距離を表す001面の底面反射のピーク位置が、反応前の層状ケイ酸塩から低角側にシフトしたか否かで判定することができる。層間距離の増大量は、用いる非イオン性界面活性剤の種類によって異なるが、おおよそ2Å~15Åである。層間距離が大きくX線でピークが観測されない場合は、別法として有機化層状ケイ酸塩のTEMを測定し、その層間距離を測定する方法もある。非イオン性界面活性剤が層状ケイ酸塩の層間に侵入していない場合は脂肪族ポリエステル樹脂と混合した場合の組成物から得られるフィルムのガスバリア性は高くない。

【0013】また層状ケイ酸塩の層間に含有される非イオン性界面活性剤は、層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩の全体量に対して非イオン性界面活性剤の量が1~80重量%、好ましくは10~60重量%、より好ましくは20~40重量%である。非イオン性界面活性剤の量が1重量%より少ないと脂肪族ポリエステル樹脂中での層状ケイ酸塩の分散性が悪くなり、逆に80重量%より多いと脂肪族ポリエステル樹脂のガスバリア性が向上しない。

【0014】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物から成型したフィルムが高いガスバリア性、高い難燃性を示すためには、層状ケイ酸塩の層一枚のアスペクト比

(層の長さ/層厚みで)が200以上であることが好ま

しい。さらに好ましくは1000以上である。層状ケイ酸塩のアスペクト比はSEMあるいはTEM測定から見積もることができるが本発明では以下のようにして測定する。層の長さは、SEMで観察される層状ケイ酸塩の微結晶層の平面の最大長さを微結晶層ごとに最低10点以上測定した平均値をもって層の長さとして成す。一方、層厚みは、TEMで観察される層状ケイ酸塩の断面から測定した一層の厚みを最低10点以上測定した平均値をもって層厚みとして成す。

10 【0015】次に本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、先ず非イオン性界面活性剤を層状ケイ酸塩の層間に含有させた後、脂肪族ポリエステルと混合させることによって得ることができる。はじめに、非イオン性界面活性剤を層状ケイ酸塩の層間に含有させる方法について説明する。

【0016】本発明における層状ケイ酸塩に非イオン性界面活性剤を含有させる一般的な方法として、水に分散させた層状ケイ酸塩と溶剤に溶解させた非イオン性界面活性剤を混合攪拌する方法が挙げられる。層状ケイ酸塩の水への分散方法は、層状ケイ酸塩の種類、粒子径などにも依存するが、おおよそ層状ケイ酸塩1重量部に対して水20重量部から300重量部を用い、ホモジナイザーなどで分散する方法が良い。

【0017】一方、非イオン性界面活性剤は層状ケイ酸塩のイオン交換量とほぼ同程度~1.5倍モル量を使用することが好ましい。非イオン性界面活性剤の溶剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコールやアルコール/水の混合物が挙げられる。以上のように調製した水に分散した層状ケイ酸塩と溶剤に溶解した非イオン性界面活性剤はスリーワンモーター等の通常の攪拌によって、層状ケイ酸塩の層間にある極性物質と非イオン性界面活性剤とが反応した本発明の層間に非イオン性界面活性剤を含有した層状ケイ酸塩とすることができる。尚、層状ケイ酸塩の水への分散に用いたホモジナイザーで攪拌することも可能である。攪拌時間は5~20時間が好ましい。

【0018】本発明では攪拌開始後直ぐに層状ケイ酸塩と非イオン性界面活性剤との反応によって沈殿が生じるが、そのまま攪拌を続け本発明の層間に非イオン性界面活性剤が含有した層状ケイ酸塩が製造できる。攪拌後、層間に非イオン性界面活性剤が含有した層状ケイ酸塩をろ別し、未反応の非イオン性界面活性剤を溶剤で洗浄し、減圧下で1~5時間真空乾燥する。沈殿物の粒子径が小さく、ろ過が困難な場合は、遠心分離法などを用いることができる。

【0019】本発明では、層間に非イオン性界面活性剤を含有した層状ケイ酸塩を得るためのより好ましい方法としてメルトインターカレーション法が挙げられる。メルトインターカレーションによる方法は、非イオン性界

面活性剤のガラス転移点より10～50℃高い温度（ガラス転移点の存在しない場合は融点より10～50℃高い温度）で層状ケイ酸塩と混合し、そのまま一定時間放置することにより、熔融状態あるいはゴム状態の非イオン性界面活性剤が層状ケイ酸塩の層間に侵入し、層間の極性物質と反応することで本発明の層間に非イオン性界面活性剤を含有した層状ケイ酸塩を得る方法である。この方法では先記の方法に比べ溶剤を必要としないこと、溶剤を必要としないことによる洗浄工程が不要となることなどから工業生産性を向上せしめることが可能となる。

【0020】以下にメルトインターカレーション方法を用いた層間に非イオン性界面活性剤を含有した層状ケイ酸塩の製造方法について詳細に説明する。まず、非イオン性界面活性剤と層状ケイ酸塩をボールミルなどで混合した後0.5～10Kg/cm²の圧力でプレスし、シート状サンプルを作成する。尚、混合前に層状ケイ酸塩は100ミクロン以下まで粉碎処理しておくことが好ましい。また、非イオン性界面活性剤が低粘度で層状ケイ酸塩と容易に均一混合できる場合はプレスは必要ない。

【0021】その後シート状サンプルを用いた非イオン性界面活性剤のガラス転移点より10～50℃高い温度（ガラス転移点の存在しない場合は融点より10～50℃高い温度）で0.5～20時間放置することで層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩を製造することができる。以上のようにして製造した層間に非イオン性界面活性材を含有した層状ケイ酸塩は、引き続き脂肪族ポリエステル樹脂と混合することで本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物となる。

【0022】層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩と脂肪族ポリエステル樹脂を混合する方法は特に限定はなく混練機や押し出し機など通常該分野で用いる方法で混合できる。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物には当該分野において通常用いられる酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、染料、顔料、可塑剤などの添加剤を添加することができる。また必要なら補強剤を添加することもできる。補強剤は有機、無機両方のものを用いることができ、その形状は繊維状、板状、球状全てのものを用いる事ができる。また必要に応じて脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂を添加することも可能である。

【0023】次に本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物のフィルム化の方法について説明する。本発明におけるフィルム化は、当該分野で通常用いられる水冷あるいは空冷のインフレーション成型、Tダイによる押し出し成型、押し出しラミネーション成型などの押し出し成型で行うことができる。本発明における脂肪族ポリエステル樹脂組成物は、上記フィルムをさらに延伸した、ラップフィルムにも成型することができる。本発明では、上記以外にも射出成型、ブローなどによる成型品、発砲

シート成型、ボード成型などによるシート品にも使用できる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例により限定されるものではない。本実施例で評価したガスバリア性、透明性、難燃性は以下の方法で測定した。ガスバリア性は酸素ガス透過性によって評価した。即ち、得られたフィルムをASTM-D3985に準拠し温度25℃で行った。なお、25ミクロン換算の値を用いた。

【0025】透明性は、得られたフィルムを白い紙の上に置いて目視で以下の基準による着色度を判定することで評価した。

◎：着色度極薄 ○：着色度薄 △：着色度濃い ×：着色度極濃

難燃性は、得られたフィルムのTGAを測定し、脂肪族ポリエステル樹脂組成物の重量が50%になった温度（T1/2）を指標とした。TGAの昇温速度は200℃から800℃まで、10℃/minで、窒素雰囲気下で行った。

【0026】

【実施例1】非イオン性界面活性剤Brij72（Polyoxyethylene stearyl ether、Aldrich社製）4gと層状ケイ酸塩クニピアG（クニミネ工業社製、アスペクト比200）10gをボールミルで50℃で10分間混合した。このサンプルを5Kg/cm²の圧力でプレスして直径20cmのシート状サンプルを作成した後60℃で10時間放置し、層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩（1）を得た。非イオン性界面活性剤が層状ケイ酸塩中の層間に含有していることはX線回折測定から001面の2θ/degree（Cuα）が7.3°から4.2°に低角にシフトしたことにより確認した。

【0027】また、層状ケイ酸塩（1）中に含有する非イオン性界面活性剤の量は次のようにして測定した。得られた層状ケイ酸塩（1）を昇温速度10℃/minで50℃から700℃までTGAで測定し、その時の150℃～400℃の減少重量をもって層状ケイ酸塩（1）中に含有する非イオン性界面活性剤の量とした。その結果、層状ケイ酸塩（1）に含有される非イオン性界面活性剤の量は28.4重量%であった。

【0028】得られた層状ケイ酸塩（1）を5gとポリ乳酸ラクティ（分子量140000：島津社製）95gをラボプラストミル（東洋精機社製）で混合し、脂肪族ポリエステル樹脂組成物（1）を得た。混合条件は以下のとおりである。回転速度：50rpm、温度：200℃、混合時間：10分。得られた組成物（1）を200℃でTダイを用いて連続押し出し成型し平均厚み60ミクロンのフィルム（1）を得た。得られたフィルム（1）の酸素ガスバリア性、透明性（着色度）、難燃性は表1に示した。

【0029】

【実施例2】非イオン性界面活性剤 Brij72 (Polyoxy methylene stearyl ether, Aldrich社製) 4gをエタノール400gに溶解しA液とした。また層状ケイ酸塩クニピアG (クニミネ工業社製、アスペクト比200) 10gを脱イオン水1kgにホモジナイザーを用いて分散させB液とした。A液とB液を50℃で24時間スリー

ンモーターで混合攪拌した。得られた沈殿をろ別し、エタノールで5回洗浄後、80℃で5時間真空乾燥して層間に非イオン性界面活性剤を含有する層状ケイ酸塩

(2)を得た。また、層状ケイ酸塩(2)が含有する非イオン性界面活性剤の量は実施例1と同様に測定した結果27.6重量%であった。

【0030】実施例1の層状ケイ酸塩(1)の代わりに層状ケイ酸塩(2)を用いる以外は実施例1と同様の方法で脂肪族ポリエステル樹脂組成物のフィルム(2)を作成した。得られたフィルム(2)の酸素ガスバリア性、透明性(着色度)、難燃性は表1に示した。

【0031】

【比較例1】カチオン性界面活性剤としてトリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド (Aldrich社製) 5.0gをエタノール400gに溶解しC液とした。また層状ケイ酸塩クニピアG (クニミネ工業社製、アスペクト比200) 10gを脱イオン水1kgにホモジナイザー

を用いて分散させD液とした。C液とD液を50℃で24時間混合した。得られた沈殿を濾別し、エタノールで5回洗浄後、80℃で5時間真空乾燥してカチオン性界面活性剤が含有した層状ケイ酸塩(3)を得た。

【0032】カチオン性界面活性剤が層状ケイ酸塩の層間に含有していることはX線回折測定から(001面の $2\theta/\text{degree}(\text{Cu}\alpha)$ が 7.3° から 4.2° に低角にシフトしたことにより)確認した。また、層状ケイ酸塩(3)中に含有するカチオン性界面活性剤の量は実施例1の層状ケイ酸塩(1)中に含有する非イオン性界面活性剤の量の測定を同じようにして測定した結果20.6重量%であった。引き続き、層状ケイ酸塩(1)の代わりに層状ケイ酸塩(3)を用いる以外は実施例1と同様の方法で脂肪族ポリエステル樹脂組成物のフィルム(3)を作成した。得られたフィルムの酸素ガスバリア性、透明性(着色度)、難燃性は表1に示した。

【0033】

【比較例2】ポリ乳酸ラクティ(分子量140000:島津社製)のみを用いて実施例1と同様の方法で押し出し成型してフィルム(4)を作成した。得られたフィルムの酸素ガスバリア性、透明性(着色度)、難燃性は表1に示した。

【0034】

【表1】

	アスペクト比	着色度	T _{1/2} ℃	酸素ガス透過性 cc/m ² ·day·atm
実施例1	200	◎	396	400
実施例2	200	◎	385	450
比較例1	200	△	370	500
比較例2		◎	359	1500

【0035】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂組成物はガスバリア性が高く、透明性に優れ、かつ難燃性が高いフィルムを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における実施例1と比較例2のTGA測定チャート

【符号の説明】

- 1 実施例1のフィルム(1)のTGA曲線
- 2 比較例2のフィルム(4)のTGA曲線

【図1】

